

3. F4387-04

ELECTRODE FOR SOLID HIGH POLYMER TYPE FUEL CELL AND FUEL CELL USING IT

Patent number: JP6295728
Publication date: 1994-10-21
Inventor: AOYAMA HIROKO; others: 02
Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
Classification:
- international: H01M4/86
- european:
Application number: JP19930081653 19930408
Priority number(s):

Abstract of JP6295728

PURPOSE: To provide an electrode for a solid high polymer type fuel cell which exhibits high gas permeability and has low resistance and a solid high polymer type fuel cell formed by using it by using a carbon paper which has a large pore diameter and has the optimal porosity and has small specific resistance and has a small thickness, as a gas diffusive layer.

CONSTITUTION: A material obtained by carrying out water repellent treatment by fluororesin on a carbon paper which is composed of carbon fiber formed by using polyacrylonitrile as a raw material and has a thickness of 0.1-0.3mm, is used as a gas diffusive layer. Thereby, the gas diffusive layer and an electrode can be made thin, and gas permeability of the electrode for a solid high polymer type fuel cell can be heightened, and the resistance can be also reduced.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-295728

(43)公開日 平成6年(1994)10月21日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/86	B			
// H 0 1 M 8/02	E	8821-4K		
8/10		8821-4K		

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-81653

(22)出願日 平成5年(1993)4月8日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 青山 裕子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 内田 誠

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 江田 信夫

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

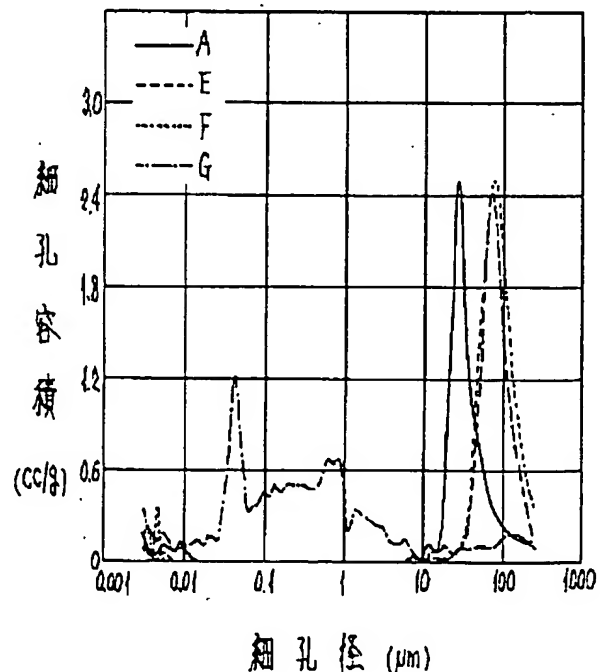
(74)代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 固体高分子型燃料電池用電極およびそれを用いた燃料電池

(57)【要約】

【目的】 固体高分子型燃料電池用電極であり、気孔径が大きく、最適な気孔率を有し、固有抵抗が小さくかつ厚みの小さい炭素紙をガス拡散層に用いることにより、高い気体透過能を示し、かつ低い抵抗の固体高分子型燃料電池用電極およびそれを用いた固体高分子型燃料電池を提供するものである。

【構成】 ポリアクリロニトリルを原料とする炭素繊維からなる厚さ0.1～0.3mmの炭素紙にフッ素樹脂による撥水処理を行ったものをガス拡散層に用いる。これにより、ガス拡散層および電極の薄層化が可能となり、固体高分子型燃料電池用電極の気体透過能を高め、かつその抵抗を減少させることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアクリロニトリルを原料とする炭素繊維からなる炭素紙にフッ素樹脂による撥水处理を行ったガス拡散層を用いたことを特徴とする固体高分子型燃料電池用電極。

【請求項2】 厚みが0.1～0.3mmの炭素紙を用いたことを特徴とする請求項1記載の固体高分子型燃料電池用電極。

【請求項3】 気孔率が45～70%である撥水处理された炭素紙を用いたことを特徴とする請求項1記載の固体高分子型燃料電池用電極。

【請求項4】 厚み方向の固有抵抗が80mΩcm以下である炭素紙を用いたことを特徴とする請求項1記載の固体高分子型燃料電池用電極。

【請求項5】 上記フッ素樹脂量が30～60重量%であることを特徴とする請求項1記載の固体高分子型燃料電池用電極。

【請求項6】 上記フッ素樹脂が4フッ化エチレンと6フッ化プロピレンとの共重合体であることを特徴とする請求項5記載の固体高分子型燃料電池用電極。

【請求項7】 請求項1記載の電極を正極もしくは負極の少なくとも一方に用いたことを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は燃料として純水素、またはメタノールや化石燃料からの改質水素などの還元剤を用い、空気や酸素を酸化剤とする燃料電池の触媒及びそれを用いた電極およびそれを用いた燃料電池に関するものであり、特に固体高分子型燃料電池用電極およびそれを用いた固体高分子型燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 固体高分子型燃料電池では、電極基板を兼ねた多孔質のガス拡散層上に、貴金属触媒を担持した炭素粉末とフッ素樹脂とを混合して形成したガス拡散電極を用いる。この多孔質のガス拡散層として、特開平3—102774号公報では炭素粉末とPTFEからなるシートを、特開昭64—50364号公報ではフッ素樹脂で撥水处理した炭素粉末をホットプレスによって成型したものを用いている。また、リン酸型燃料電池用電極は固体高分子型燃料電池用電極と同様の構造であるので、固体高分子型燃料電池への応用が可能であり、例えば特公昭61—51386号公報では炭素繊維からなる多孔質の炭素紙をガス拡散層に用いている。

【0003】 固体高分子型燃料電池では、電解質に固体高分子電解質であるイオン交換膜を用いる。このイオン交換膜は水で膨潤した状態でなければイオン伝導性を示

さない。そのため固体高分子型燃料電池では60～100℃で加湿した燃料ガスおよび酸化ガスを導入し、イオン交換膜へ水の供給を行う。しかし加湿を行うことによって燃料ガスおよび酸化ガスが希釈されるため、優れた放電特性および高い電流密度を得るためには、電極のガス拡散層には高いガス透過能が必要となる。また、高電流密度を得るためには電池の内部抵抗を減少させる、すなわち電極の構成材料の抵抗を減少させることが重要となっている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記従来の炭素粉末とフッ素樹脂からなるシートや、撥水处理した炭素粉末をプレスによって成型したガス拡散層では、細孔径が小さいために十分に高いガス透過能を有する電極が得られない。さらに、このようなガス拡散層ではフッ素樹脂が50～70wt%と多く、抵抗が大きくなるという欠点を有していた。また、リン酸型燃料電池用電極で用いられる多孔質の炭素紙は細孔径、気孔率は共に大きく、高いガス透過能を有するが、セルロースやピッチを炭素繊維の原料とするために曲げ強度が数十～150kg/cm²と低く、炭素紙の厚みを0.3mm以下にすることが困難であった。そのため、電極の薄層化による電池の内部抵抗の減少が困難となり、その結果、優れた放電特性が得られなかった。

【0005】 本発明は上記従来の課題を解決するもので、気孔径が大きく、最適な気孔率を有し、固有抵抗が小さくかつ薄い炭素紙をガス拡散層に用いることによって、高いガス透過能を有し、かつ低い抵抗の固体高分子型燃料電池用電極およびそれを用いた固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 この目的を達成するために、本発明はポリアクリロニトリル（以下PANとする）を原料とする炭素繊維からなる炭素紙をフッ素樹脂で撥水处理したガス拡散層を用いた固体高分子型燃料電池用電極およびその電極を用いた固体高分子型燃料電池である。さらに炭素紙の厚みを0.1～0.3mmにしているものである。

【0007】

【作用】 このガス拡散層を用いることによって、電極の薄層化が可能となり、電極のガス透過能が向上し、かつ電極の抵抗および電池の内部抵抗を減少させることが可能となった。

【0008】

【実施例】 以下、実施例によりさらに詳しく説明する。

【0009】

【表1】

拡散層種類	炭素紙						導電性(%)
	A	B	C	D	E	F	
炭素繊維の原料	ポリアクリロニトリル						ピッチ
曲げ強度/kgcm ⁻²	400						150
固有抵抗/mΩcm (厚さ方向)	80						75
厚み/mm	0.1	0.2	0.3	0.4	0.44	0.4	0.18
気孔率/%	60	58	55	54	61	69	55

【0010】電極基板として、(表1)に示す原料の異なる炭素繊維からなり、撥水処理を行った厚み及び固有抵抗の異なる炭素紙、およびPTFEを添加した炭素微粉末からなるシートを用いた。気孔率および細孔径分布の測定には水銀ポロシメーター(島津製作所製)を用いた。

(実施例1)白金触媒を10〜25重量%担持させた炭素微粉末を、ポリテトラフルオロエチレン(以下、PTFEとする)を25〜70重量%添加することによって

撥水処理した炭素微粉末と混合し、触媒層用混合粉末とした。この混合粉末を、4フッ化エチレンと6フッ化プロピレンとの共重合体からなるフッ素樹脂(以後FEPと略す)を重量比で30〜60%添加した、PANを原料とする炭素繊維からなる厚さ0.1mmの炭素紙Aに散布し、予備成型した。この成型体を340〜380℃の温度、5〜20kg/cm²の圧力でホットプレスしてガス拡散電極を作成し、この電極上にイオン交換樹脂溶液を塗布した電極をA'とする。イオン交換樹脂溶液は、米国

デュポン社製のNafionを用いた米国アルドリッチ・ケミカル社製のイオン交換樹脂粉末の5重量%溶液を用いた。

【0011】白金量は0.01~0.5mg/cm² イオン交換樹脂量は0.3~1.0mg/cm²とした。電極A'とイオン交換膜とを120~160℃の温度、20~60kg/cm²の圧力でホットプレスし、負極とイオン交換膜と正極との接合を行った。この接合体を用いて図1に示した固体高分子型燃料電池の単セルC₀を作成した。図1中、10はイオン交換膜を示し、本実施例および比較例では米国デュポン社製のNafion117を用いた。11および12はそれぞれ負極および正極を示した。

(実施例2) 実施例1において、電極基板にPANを原料とする炭素繊維からなる厚さ0.2mmの炭素紙Bを用いて電極B'および単セルC₀を作製した以外は実施例1と全く同じである。

(実施例3) 実施例1において、電極基板にPANを原料とする炭素繊維からなる厚さ0.3mmの炭素紙Cを用いて電極C'および単セルC₀を作製した以外は実施例1と全く同じである。

(実施例4) 実施例1において、電極基板にPANを原料とする炭素繊維からなる厚さ0.4mmの炭素紙Dを用いて電極D'および単セルC₀を作製した以外は実施例1と全く同じである。

(比較例1) 実施例1において、電極基板にセルローズを原料とする炭素繊維からなる厚さ0.44mmの炭素紙Eを用いて電極E'および単セルC₀を作製した以外は実施例1と全く同じである。

(比較例2) 実施例1において、電極基板にビッチを原料とする炭素繊維からなる厚さ0.4mmの炭素紙Fを用いて電極F'および単セルC₀を作製した以外は実施例1と全く同じである。

(比較例3) 実施例1において、電極基板にPTFEを50~70重量%添加した炭素微粉末からなる導電性シートGを用いて電極G'および単セルC₀を作製した以外は実施例1と全く同じである。

【0012】図2に本発明の実施例の炭素紙Aおよび比較例の炭素紙E、F、導電性シートGの細孔分布を示した。なお本実施例の炭素紙B、C、Dは炭素紙Aとほぼ同じ細孔分布を示した。炭素紙Aでは直径10~100μmの細孔が全細孔容積の大部分を占めているのに対し、炭素紙E、Fでは直径40~300μmの細孔が全細孔容積の大部分を占めている。また、導電性シートGでは直径0.02~1μmの細孔が全細孔容積の大部分を占めていることがわかる

【0013】

【表2】

拡散層種類	炭素紙						気体透過速度 cc/cm ² ·scmHg
	A	B	C	D	E	F	
	0.088	0.086	0.083	0.079	0.084	0.100	0.061
						G	

【0014】(表2)に本発明の実施例および比較例の電極の気体透過速度を示した。気体透過速度の測定は、Nafionを塗布しない電極を用いて加湿しない酸素の透過速度を石鹸膜法によって測定した。本発明の実施例の電極A'、B'、C'、D'の気体透過速度はそれぞれ0.088、0.086、0.083、0.079cc/cm²·scmHgであり、拡散層の厚みが小さくなるに伴って気体透過速度は大きくなることがわかる。また、比較例の電極E'、F'、G'の気体透過速度がそれぞれ、0.084、0.100、0.061cc/cm²·scmHgであ

った。本実施例の電極D'と比較例の電極E'、F'はその厚みがほぼ同じであるが、その気体透過速度は電極F'、E'、D'の順に大きくなった。(表1)より、ガス拡散層の気孔率は、本実施例の炭素紙Dでは54%であるのに対し、比較例の炭素紙E、Fではそれぞれ61%、69%であった。このことより拡散層の厚みが同じであれば、拡散層の気孔率が大きいほど電極の気体透過速度が大きくなることがわかる。

【0015】また、比較例の電極G'は拡散層が最も薄いとそのガス透過速度は最も小さかった。これは図2に示したように、実施例および比較例の炭素紙ではその細孔容積の大部分が直径10~300 μ mの細孔で占められているのに対し、導電性シートGは直径10~300 μ mの細孔は細孔容積の8%しか占めておらず、直径0.02~1 μ mの小さな孔が細孔容積の67%を占めている。このように導電性シートGは実施例および比較例の炭素紙と比較して孔径が非常に小さいために、電極G'はガス透過速度が最も小さくなったと考えられる。

【0016】なお本発明の実施例ではフッ素樹脂量を30~60重量%としたが、フッ素樹脂量が30%未満であると、フッ素樹脂が炭素繊維を完全に被覆できず、十分な撥水性を示さないために、加湿ガスに含まれる水で電極のフラッディングが起こり、ガス透過能が低下する。また、フッ素樹脂量が60重量%を超えると拡散層がフッ素樹脂によって目詰まりし、気孔率が減少してガス透過能が低下する。このように本実施例および比較例の炭素紙の気孔率はフッ素樹脂の添加量によって可変であり、本実施例では撥水処理後の気孔率が54~60%のものを用いたが、撥水処理後の気孔率が45%以上であれば同様の効果が得られた。一方、フッ素樹脂の添加量を減少させて撥水処理後の炭素紙の気孔率を70%より大きくすると、十分な撥水性を示さずにフラッディングを起こして気体透過能が低下した。

【0017】また、本発明の炭素紙はFEPを用いて撥水処理を行ったが、その他の撥水材としてPTFEが挙げられる。しかし、FEPは熔融粘度が $10^4 \sim 10^5$ ポイズであるのに対し、PTFEは熔融粘度が $10^5 \sim 10^6$ ポイズと高い。そのため熱処理によって熔融するとFEPは流動性が生じて炭素繊維を均一に被覆するが、PTFEは流動性が生じないため、炭素繊維上に斑点状に分布する。よってPTFEによる撥水処理を行った拡散層を用いた電極は、撥水性の低下が起こり、電極の濡れによる目詰まりが起こって電極の気体透過能が低下する。

【0018】図3に本発明の実施例および比較例の固体高分子型燃料電池の電圧-電流特性をそれぞれ示した。なお放電試験は負極側に90℃の温度で加湿した水素ガスを、また酸素側に80℃の温度で加湿した酸素ガスをそれぞれ供給して行った。電池の内部抵抗は1kHzの交流で測定を行った。本発明の実施例の燃料電池C_A、C

_B、C_C、C_Dは電流密度200mA/cm²において、それぞれ0.69、0.68、0.66、0.64Vの電池電圧を示した。一方、比較例の燃料電池C_E、C_F、C_Gは電流密度200mA/cm²においてそれぞれ、0.64、0.60、0.60Vの電池電圧を示した。

【0019】また、単電池の内部抵抗は実施例の燃料電池C_A、C_B、C_C、C_Dではそれぞれ11.0、12.5、14.0、16.0m Ω であるのに対し、比較例の燃料電池C_E、C_F、C_Gではそれぞれ16.0m Ω 、19.0m Ω 、17.0m Ω であった。実施例の電池C_A、C_B、C_C、C_Dでは、厚さ方向の固有抵抗が等しいためガス拡散層の厚みが小さくなるのに従って電極の抵抗が小さくなり、電池の内部抵抗が低くなる。同時にガス透過速度も大きくなることによって、電池の放電特性が向上する。また、ガス拡散層の厚みがほぼ等しい実施例の電池C_Dと比較例の電池C_E、C_Fを比較すると、実施例の電池C_Dと比較例の電池C_Eはほぼ同じ特性を示したが、比較例の電池C_Fは、電池C_DおよびC_Eより低い特性を示した。

【0020】(表1)より、炭素紙A~Dおよび炭素紙Eの固有抵抗はそれぞれ80、75m Ω cmとほぼ同じであるが、炭素紙Fの固有抵抗は120m Ω cmと大きい。その結果、電池C_Fでは、ガス拡散層の厚みがほぼ等しい。すなわち電極の厚みは等しいが、電池の内部抵抗が電池C_D、C_Eと比較して高くなり、オーム損が大きくなって200mA/cm²における電池電圧が低くなったと考えられる。

【0021】さらに、本実施例の燃料電池C_A、C_B、C_C、C_Dの限界電流密度はそれぞれ、670、625、570、500mA/cm²であり、ガス拡散層が薄い、すなわち電極の気体透過速度が大きくなるに従って、電池の限界電流密度が大きくなった。また、比較例の電池C_E、C_F、C_Gの限界電流密度はそれぞれ、520、450、410mA/cm²であった。電極F'の気体透過速度は最も大きい、電池C_Fの限界電流密度が小さくなった。これは、電池の内部抵抗が大きいためにオーム損による電圧降下が大きくなるためと考えられる。

【0022】このように固体高分子型燃料電池では、その放電特性を向上させるためには、気体透過速度が大きく、かつ抵抗の低い電極が必要である。このような電極を実現するには体積固有抵抗が小さく、かつより薄いガス拡散層を用いることが一つの手段としてあげられる。しかし、(表1)に示したようにセルローズやビッチを原料とする炭素繊維からなる炭素紙E、Fはその強度が数十から150kg/cm²と小さいために、その厚みを0.3mm以下にすることが困難であった。これに対し、PANを原料とする炭素繊維からなる炭素紙A~Dはその曲げ強度が400kg/cm²と非常に高いために0.1mmまで厚みを小さくすることが可能であり、よって電極の薄層化が実現し、気体透過速度が大きく、かつ抵抗の低い固

体高分子型燃料電池用電極を得ることができた。

【0023】以上のことより本発明の電極を用いて固体高分子燃料電池を構成することによって、より高い放電性能を発揮する固体高分子型燃料電池を実現することが可能となった。

【0024】なお、本実施例では、固体高分子型燃料電池の一例として水素—酸素燃料電池を取り上げたが、メタノール、天然ガスやナフサなどを燃料とする改質水素を用いた燃料電池、また、酸化剤として空気を用いた固体高分子型燃料電池に適用することも可能である。

【0025】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、ポリアクリロニトリルを原料とする炭素繊維からなる炭素紙を撥水処理したガス拡散層を用いることによって、ガス拡

散層および電極の薄層化が可能となり、ガス透過能を向上させることが可能となった。さらに、電極の抵抗および電池の内部抵抗を減少させることが可能となり、放電特性の優れた固体高分子型燃料電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】固体高分子型燃料電池の単電池の断面図

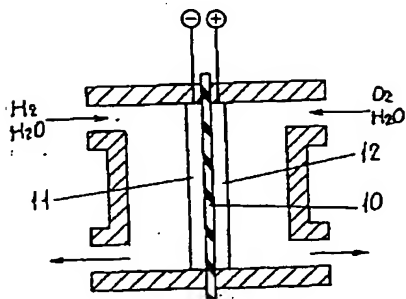
【図2】本発明の実施例および比較例のガス拡散層の細孔分布を示した図

【図3】本発明の実施例および比較例の固体高分子型燃料電池の電流—電圧特性を示した図

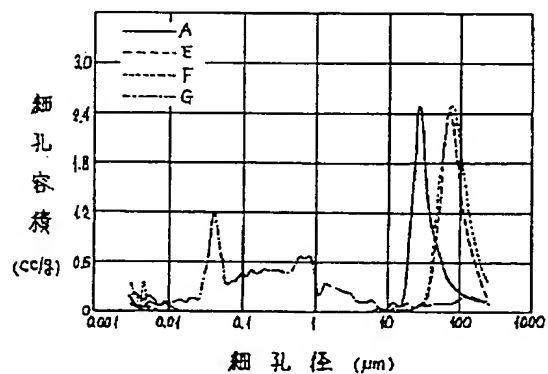
【符号の説明】

- 10 イオン交換膜
- 11 負極
- 12 正極

【図1】



【図2】



【図3】

